

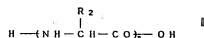
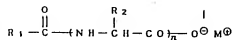
(54) ACYLATED CASEIN-DERIVED POLYPEPTIDE OF SALT THEREOF

- (11) 63-105000 (A) (43) 10.5.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-252702 (22) 22.10.1986
 (71) SEIWA KASEI K.K. (72) KAZUNARI YOSHIOKA(2)
 (51) Int. Cl. C07K15/12, A61K7/00, A61K7/06

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (R₁ is 8~20C long-chain alkyl, resin acid side chain, etc.; R₂ is side chain of constituent amino acid of casein-derived polypeptide; n is an integer of 3~20; M is H, onium of alkali metal, etc.) or salt thereof

USE: An additive for hairdressing cosmetics, e.g. shampoo, rise, etc., principal ingredient in cosmetics, e.g. lotion, etc., having excellent surface-active action and mild action as well as protecting action on the skin or hair, regenerating action on damaged hair, etc., with hardly any irritation to the skin and mucosae.

PREPARATION: For example, cow's mild casein is dissolved in an aqueous solution in a high concentration, e.g. urea, etc., and hydrolyzed with a proteolytic enzyme, e.g. pepsine, etc., at 30~45°C for 3~24hr. An acid chloride derivative of a higher fatty acid expressed by formula III is added to an aqueous solution of the resultant casein-derived polypeptide expressed by formula II which stirring at pH 8~10 to acylate the compound expressed by formula I.



⑫ 公開特許公報(A)

昭63-105000

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月10日

C 07 K 15/12
A 61 K 7/00
7/068318-4H
7306-4C
7430-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 カゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物またはその塩

⑯ 特 願 昭61-252702

⑰ 出 願 昭61(1986)10月22日

⑱ 発 明 者 吉 岡 一 成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成
内⑲ 発 明 者 上 村 洋 一 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成
内⑳ 発 明 者 新 谷 博 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成
内

㉑ 出 願 人 株式会社 成和化成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号

㉒ 代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

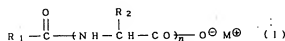
明 報 告

1. 発明の名称

カゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物ま
たはその塩

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(1)



(式中、R₁は炭素数8～20の長鎖アルキル基、炭素数8～20の長鎖アルケニル基または脂肪酸の側鎖であり、R₂はカゼイン誘導ポリペプチドの構成アミノ酸の側鎖である。nは3～20の整数であり、Mは水素、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、アンモニウムまたはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールなどの有機アルカニルアミンのオニウムである)

で示されるカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物またはその塩。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物またはその塩に関する。

(従来の技術)

コラーゲンやケラチンなどの動物性蛋白質の加水分解物が髪硬化化粧品に有効であることは、例えば本出願人の出願による特公昭55-38358号公報などにおいても報告されている。これはそれらの動物性蛋白質の加水分解物が毛髪と皮膚と同様の化学構造を有し、そのアミノ基やカルボキシル基によって、あるいは構成アミノ酸の側鎖の作用によって毛髪に吸着して、毛髪を保護、再生する作用を有することによるものと考えられる。

(発明が解決しようとする問題点)

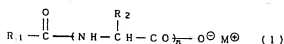
しかしながら、上記コラーゲン、ケラチンなどの動物性蛋白質は、生体である動物を出発原料とする関係上、その供給に限度があり、上記コラー

ゲン、ケラチン以外にも使用できる動物性蛋白質を見出しおこなねばならないという問題がある。また、それら動物性蛋白質の加水分解物は前述のように毛髪の保護、再生に有用であるが、そのような頭髮用化粧品への有用性を保持しながら、加水分解物だけでは到達しえない領域までへの応用を考えていきたいという要望がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明はカゼインを加水分解することによって得られるカゼイン誘導ポリペプチドを高級脂肪酸または脂肪酸でアシル化して、カゼイン誘導ポリペプチドの特性を生かしながら、カゼイン誘導ポリペプチドにはない界面活性能を付与し、頭髮用化粧品の添加剤や皮膚用化粧品の主剤として有用な新規化合物を提供したものである。

すなわち、本発明は一般式(1)



(式中、 R_1 は炭素数 8~20 の長鎖アルキル基、炭素数 8~20 の長鎖アルケニル基または脂肪酸の側鎖であり、 R_2 はカゼイン誘導ポリペプチドの構成アミノ酸の側鎖である。 n は 3~20 の整数であり、 M は水素、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、アンモニウムまたはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールなどの有機アルカノールアミンのアニオンである)

で示されるカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化合物またはその塩に関する。

上記一般式(1)においてその側鎖が R_2 で示されるアミノ酸としては、アラニン、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、チロシン、セリン、トレオニン、メチオニン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グルタミン、シスチン、トリプトファンなどがあげられる。そして、これらのアミノ酸の組成比の

第 1 表

含有アミノ酸	モル%
アラニン	4.3
グリシン	3.0
バリン	7.3
ロイシン	8.1
イソロイシン	4.3
プロリン	11.6
フェニルアラニン	3.8
チロシン	3.7
セリン	6.3
トレオニン	4.8
メチオニン	2.3
アルギニン	2.9
ヒスチジン	2.5
リシン	7.0
アスパラギン酸	6.9
グルタミン酸	20.6

分析例を示すと第1表のとおりである。なお、第1表中にはアスパラギンやグルタミンが示されていないが、これは分析に先だて行われる加水分解時に(常法では6N塩酸により完全加水分解される)それぞれアスパラギン酸とグルタミン酸になったからである。つまり、第1表中のアスパラギン酸やグルタミン酸にはポリペプチド中ではアスパラギンやグルタミンとして存在したものも含まれている。また、トリプトファンもカゼイン中に約1モル%含まれているが、これも分析に先だて行われる加水分解時に完全に分解されるため、分析結果を示す第1表にはトリプトファンは示されていない。そして、シスチンはアミノ基とカルボキシル基をそれぞれ2個ずつ有するので、第1表において組成比を示すにあたってはハーフシスチンとして表示されている。

ハーシスチン

0.6

このような一般式(1)で示されるカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物やその塩は、優れた界面活性性を有し、一般の界面活性剤が使用される用途に対してすべて使用可能であるが、通常の合成界面活性剤とは異なり、天然の高分子化合物から誘導して得られるものであるため、皮膚や粘膜への刺激がきわめて少なく、作用が非常に穏やかである。そして皮膚や毛髪と同じペプチド成分を含むため、皮膚や毛髪に対して穏やかに作用し、皮膚や毛髪に損傷を与えることなく優れた洗浄効果を発揮することができる。さらに上記一般式(1)で示される化合物はカゼイン成分と油脂成分から構成されており、そのカゼイン成分中のアミノ基やカルボキシル基さらには各種アミノ酸の側鎖の作用によって毛髪に吸着するので、毛髪に必要なペプチド成分と油脂成分とを同時に供給することができる。この一般式(1)で示される化合物は、優れた界面活性剤を有する上に、ペプ

チド成分に由来する皮膚や毛髪の保護と損傷した毛髪を再生する作用を有し、かつ油脂成分に由来する艶や光沢の付与、くし通り性の改善などに対して優れた効果を発揮するので、シャンプー、リンス、スタイリングフォーム、ヘアコンディショナー、ヘアパック、ヘアリキッド、ヘアトリートメント、パーマネットウェーブ用剤などの各種髪用化粧品に毛髪の保護、コンディショニング、栄養補給の目的で添加され、そのすぐれた効果を発揮することができる。また皮膚や粘膜への刺激が少なく、カゼインは皮膚に対して親和性が良好なことから、油脂分の親和性もよくなり、作用の強い界面活性剤などによる皮膚の油脂分のとれすぎを防ぎ、皮膚に潤いを与え、皮膚を保護し、乾燥を防ぐので、ローション、クレンジングローション、シェービングローション、各種クリームなどの主剤として有効に利用できる。

本発明において使用するカゼイン誘導ポリペプチドはカゼインを構成する蛋白質を酸、アルカリ、あるいは蛋白質分解酵素などを用い加水分解

することによって得られる。そして加水分解に際して、添加する酸、アルカリ、あるいは酵素の量、反応温度、反応時間を適宜選択することによって、得られるカゼイン誘導ポリペプチドのnの値を3~20すなわち分子量を約300~約2,000の好ましいものにする事ができる。

なお、カゼイン誘導ポリペプチドを得るためのカゼインの加水分解の詳細はつぎの通りである。

原料となるカゼインとしては、牛乳カゼイン、ヤギ乳カゼイン、人乳カゼインなどがあり、これらはほぼ同様の特性を有し、いずれも使用可能であるが、工業的に最も入手しやすいものは牛乳カゼインで、工業的には牛乳カゼインのことを単にカゼインと呼ぶほどである。

そこで、工業的に最も利用しやすい牛乳カゼインについて特に詳しく説明すると、牛乳カゼインは、牛乳を遠心分離して脂肪分を除去する(脂肪分が浮上するのでそれを除去する)ことによって得られる脂肪乳を、酸またはレンネット(rennet)と呼ばれる凝乳酵素剤で処理して得られる凝固成

分として工業的に得られている。通常、このカゼイン(curd)と呼ばれる凝固成分を乾燥して粉末化したものが牛乳カゼインとして容易に入手できる。

このようにして得られる牛乳カゼインは、単一物質ではなく、似かよった蛋白質の混合物で、少なくともα-カゼイン、β-カゼイン、γ-カゼインの3種の成分からなるが、これらを総称して通常は「牛乳カゼイン」と呼んでいる。ただし、これらのα-カゼイン、β-カゼイン、γ-カゼインなどはそれぞれ等電点、リン含量、分子量などが異なる。牛乳中にはカゼイン(約78%)のほか、ラクトアルブミン(約10%)、ラクトグロブリン(約3%)などの蛋白質も含まれている。これらラクトアルブミン、ラクトグロブリンなどは、酸あるいはレンネット処理の際、凝固せずに乳清(ホエイ whey)に溶解するので、除去することができるが、カゼイン誘導ポリペプチドを得るに際し、その原料として、カゼイン中にこれらラクトアルブミン、ラクトグロブリンなどのカゼイン以外の蛋白質を含んでいてもさしつかえない。

また、牛乳カゼインは、前述したように、少なくとも α -カゼイン、 β -カゼイン、 γ -カゼインの3種の成分からなり、通常、これらの3成分が共存した状態で使用されるが、等電点の差などを利用して α -カゼイン、 β -カゼイン、 γ -カゼインなどに互いに分離精製してから用いてもよい。

加水分解を行なう際には、粉末状で直ちに加水分解に用いてもよいが、牛乳カゼインを一旦溶解させて、その溶液について酸、アルカリ、あるいは酵素によって加水分解することもできる。その場合、加水分解の進行が早くかつ確かな条件を選択でき、さらに生成物が均一に加水分解できる特徴がある。カゼインを溶解するには、例えば炭素、塩酸グアニジンなどの高濃度(30重量%以上、なお、以下において濃度などに関して特にモル%や容量%である旨を表示しない場合は重量%である)水溶液を用い、必要に応じて40~100℃程度までの加熱を行ないつつ、これにカゼインを加え、攪拌しながら溶解する方法を採用することができ、このようにして得られるカゼイン液につ

いて、必要に応じて希釈し、加水分解を行うことができる。

カゼインの酸加水分解、アルカリ加水分解、酵素加水分解はつきに示すようにして行われる。

(1) 酸による加水分解

酸としては、たとえば塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、臭化水素酸などの無機酸、酢酸、辛酸などの有機酸があげられる。また塩酸と酢酸などを混合して用いてもよい。これらは一般に5~85%の濃度で使用されるが、加水分解の反応が常にpH4以下となるようにするのが望ましい。酸を必要以上に使用すると、加水分解物溶液の色相が褐色となるので好ましくない。反応温度は、40~100℃が好ましいが加圧下では160℃まで上げることができる。反応時間は2~24時間が好適である。反応物は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリで中和し、そのまま使用できるが、反応物または中和物をゲル透過、イオン交換樹脂、限外透過、透析、電気透析などによって精製して使用することもできる。

(2) アルカリによる加水分解

アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの無機アルカリが使用される。これらは一般に1~20%の濃度が適切である。アルカリを必要以上に使用すると、加水分解物溶液の色相が褐色~黒色となるので好ましくない。反応は、室温~100℃の温度で30分~24時間行なうのが好ましく、必要以上に温度を上げすぎたり、反応時間を長くしないよう注意する必要がある。アルカリによる加水分解では反応の進行とともにカゼインの加水分解物が溶出し、反応の進行状況が目に見えるという利点がある。反応は反応混合物が均一溶液となった時点で終了させればよい。反応後、前出の酸で中和するか、あるいはゲル透過、イオン交換樹脂、限外透過、透析、電気透析などにより精製を行なうのが好ましい。

(3) 酵素による加水分解

酵素としては、ペプシン、プロクターゼA、プ

ロクターゼBなどの酸性蛋白質分解酵素、パバイン、プロメラシン、サーモリシン、トリアシン、プロナーゼ、キモトリプシンなどの中性ないしアルカリ性蛋白質分解酵素が使用される。またスブチリシン、スタフィロコッカスプロテアーゼなどの菌産性の中性ないしアルカリ性蛋白質分解酵素も使用できる。加水分解時のpHはペプシンなどの酸性蛋白質分解酵素の場合にはpH1~4の範囲、パバインその他の中性ないしアルカリ性蛋白質分解酵素の場合には4~10の範囲に調整するのが好ましい。pHは一般に酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液、リン酸緩衝液などの緩衝液により、あるいは酸、アルカリなどの添加によって適切に調整するのが好ましい。反応温度は30~45℃が好ましく、反応時間としては一般に3~24時間が採用される。

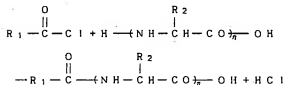
酵素による加水分解反応では、酵素の使用量、反応温度、反応時間により加水分解物の分子量は大きく影響される。従って、目的とする分子量のカゼイン加水分解物を得るためには、酵素使用量、

反応温度、反応時間の各条件について、得られた加水分解物の分子量分布をゲル濾過法により調べ、経緯的に最適条件を決定する必要がある。

酵素による加水分解物は、酸、アルカリによる加水分解物に比較して分子量分布がせまく、遊離のアミノ酸の生成も少ないので、化粧品配合用としては非常に好適である。

これら加水分解反応によって得られる加水分解物の平均分子量は、300 以上2,000 以下であることが望ましい。カゼイン分解物の毛髪に対する吸着性はその分子量によって決まり、分子量 300～1,000 程度のものが最も吸着しやすく、かつ水に溶けやすくて取扱いが容易であり、分子量が2,000 を超えるものは毛髪に対する吸着性が少なくなかつ取扱いにくいからである。この 300～2,000 という分子量範囲は前記一般式 (1) において n が 3～20 に相当する。

一方、カゼイン誘導ポリペプチドをアシル化するための成分としては、炭素数 8～20 の長鎖アルキル基または炭素数 8～20 の長鎖アルケニル基



塩酸が生成し、 pH が低下するので、酸クロライドを加えながら、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリを加えて pH 8～10 に維持することが必要である。反応時間は1～6時間、反応温度は0～60℃、好ましくは20～40℃が採用される。

高級脂肪酸側成分としては上記の酸クロライド以外にも、臭素 (Br)、要素 (I) などの高級脂肪酸の酸ハライドが使用できる。ただし、酸クロライドが最も一般的である。

また炭素数 8～20 の汎用されている脂肪酸では、上記酸ハライドによる方法以外に、150～200℃の高温、高圧下、カゼイン誘導ポリペプチドと高級脂肪酸またはそのメチルエステル、エチルエステルなどの低級アルコールエステルとを処理し

を有する高級脂肪酸、あるいは脂肪酸が用いられるが、これらは従来から脂肪酸の側成分として用いられていたものである。そして、脂肪酸としては、通常ロジン系またはトール油系のものを用いられる。なお、以下の説明においては、簡略化のため、これらを出脂肪も含めて高級脂肪酸または高級脂肪酸側成分という表現で説明する。

そして、前記のようにして得られたカゼイン誘導ポリペプチドをアシル化するには、カゼイン誘導ポリペプチドと高級脂肪酸とを縮合させればよいが、その最も一般的な方法としては、ショットテン-バウマン (Schotten-Baumann) 反応をあげることができる。

この反応はカゼイン誘導ポリペプチドの水溶液に、縮合させる高級脂肪酸の酸クロライド誘導体を pH 8～10 のアルカリ条件下に攪拌しながら加える反応であり、この反応によれば次式に示すように、

脱水縮合または脱アルコール縮合させる方法も採用できるが、高温処理による方法であるため生成物が着色し必ずしも好ましいとはいえない。

さらにペプチド合成に使用されている試薬を用い、高級脂肪酸を例えば N -オキシコハク酸イミドエステル、 N -フタルイミドエステルなどカルボキシル基活性誘導体とした上でカゼイン誘導ポリペプチドと反応させる方法も採用できるが、コスト高になる上に、酸ハライドによる反応ほど反応性は高くない。

いずれにせよ、得られたアシル化物は、好ましくは塩酸、硝酸などの強酸の水溶液中に放出して遊離物を浮遊沈澱として採取し、これを水洗して精製したのち、遊離のまま、あるいは中和して塩のかたちにして、水またはアルコール、プロピレングリコールなどの溶剤に溶かして好ましい濃度 (10～60%、特に20～40%) の溶液状にするか、あるいは乾燥して粉末状にして使用に供される。

一般式 (1) で示されるカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物またはその塩を用いて調製用

化粧品を調製するには、添一様式(1)で示されるカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物またはその塩を固形分で、シャンプーの場合 0.1~30%程度、ヘアリンスの場合 0.1~20%程度、パーマメントウエーブ用第1剤の場合 0.1~10%程度配合すればよい。またローション、各種クリームなどの皮膚用化粧品には添一様式(1)で示されるカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物またはその塩を固形分で0.05~10%程度配合すればよい。

(実施例)

つぎに参考例(カゼイン誘導ポリペプチドの製造例)および実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

参考例1

3ℓビーカーに2N水酸化ナトリウム 2.5ℓを入れ、これに粉末カゼイン 500gの一部を加え、80℃に加熱し、攪拌を行ないつつ、加水分解により粉末カゼインを溶解させ、残部の粉末カゼインを追加して加えた。30分間で粉末カゼイン全量を加

うにして得られたカゼイン誘導ポリペプチドの分子量をゲル透過法により測定したところ平均分子量は1,900であった。

参考例3

粉末カゼイン 200gを2ℓビーカーに入れ、0.1N酢酸ナトリウム1ℓを加え、40℃とし、アルカリ性蛋白質分解酵素アプタリシンBPN'(長瀬産業(株)) 100mgを加えて40℃で5時間加水分解を行なった。加水分解後、反応混合物を透過し、濾液を減圧濃縮して濃度30%のカゼイン誘導ポリペプチドの水溶液を得た。このようにして得られたカゼイン誘導ポリペプチドの分子量をゲル透過法により測定したところ平均分子量は200であった。

実施例1

参考例1で得られた濃度30%のカゼイン誘導ポリペプチド水溶液 500gに40℃恒温下攪拌しながらミリスチン酸クロライド49g(カゼイン誘導ポリペプチドの0.8当量)を2時間かけて滴下した。その間、20%水酸化ナトリウム水溶液を通

入後、さらに3時間80℃に加熱するとともに攪拌し、加水分解を終了した。反応生成物に水1ℓを加え希釈ののち減圧透過した。濾液を強酸性カチオン交換樹脂アンバーライト1RC-50(商品名、オルガノ(株)) 3,200mℓの樹脂塔に濾液することにより中和したのち、減圧濃縮し、透過して、濃度30%のカゼイン誘導ポリペプチドの水溶液を得た。このようにして得られたカゼイン誘導ポリペプチドの分子量をゲル透過法により測定したところ、平均分子量は600であった。

参考例2

6molℓ炭酸水溶液1.0ℓに50℃で粉末カゼイン 200gを加え、溶解させたのち、この溶液をイオン交換水で計2.0ℓに希釈した。この液を2ℓ三口フラスコにて80℃に加熱するとともに攪拌し、濃塩酸25gを加え、2時間加水分解した。冷却後20%水酸化ナトリウム水溶液48gを加えて中和したのち、減圧透過した。濾液に透析を行ない脱塩ののち減圧濃縮し透過して濃度35%のカゼイン誘導ポリペプチドの水溶液を得た。このよ

うにして得られたカゼイン誘導ポリペプチドの分子量をゲル透過法により測定したところ平均分子量は1,900であった。

反応混合物を5%塩酸水溶液5ℓ中に放出し、生成したアシル化物を遊離のかたち(ペプチド)のカルボン酸が塩でない-COOHのかたちで浮遊させてから、水洗したのち、30%水酸化カリウム溶液を加えて中和し、カゼイン誘導ポリペプチドとミリスチン酸との縮合物のカリウム塩の30%水溶液 570gを得た。収率は79%であった。

なお得られた生成物の確認は以下のように行なった。

得られた生成物の30%水溶液について、ファン・スレーク(Van Slyke)法によりアミノ窒素量を測定したところ、0.023mg/gであった。原料として用いた参考例1で得られたカゼイン誘導ポリペプチドの30%水溶液はアミノ窒素量7.104mg/gであり、生成物においてはほとんどアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに

6 N塩酸を加え、チップをガス置換後、試験管を封
管し、110℃で24時間加水分解を行った。開封し、
減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテ
ルを加え分液ロートにて水層とエーテル層に分離
し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミ
ノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考
例1で得られたカゼイン誘導ポリペプチドとほぼ
同じ組成を有していることが判明した。エーテ
ル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソー
ポールエンスルホンアミドを用いてメチルエス
テル化をしたのち、ガスクロマトグラフィーを行
ったところ、同様に処理しメチルエステル化した
原料のミスチリン酸のメチルエステルと全く同じ
ものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参
考例1で得られたカゼイン誘導ポリペプチドの
アミノ基におけるミスチリン酸の塩化物のカリウ
ム塩であることが確認された。アミノ酸分析の結
果を第1図に示す。

実例2

減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテ
ルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分
離し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミ
ノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考
例1で得られたカゼイン誘導ポリペプチドとほ
ぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテ
ル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソー
ポールエンスルホンアミドを用いてメチルエス
テル化したところ、同様に処理しメチルエステル
化した原料のナシ脂肪酸のメチルエステルと全く
同じ組成のものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参
考例1で得られたカゼイン誘導ポリペプチドの
アミノ基におけるナシ脂肪酸（炭素数8～18の混
合脂肪酸）の塩化物のトリエタノールアミン塩で
あることが確認された。アミノ酸分析の結果を第
2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第2図
に示す。

実例3

参考例2で得た濃度35%のカゼイン誘導ポリペ

プチド水溶液 500gに30℃恒温度下攪拌しなが
らカプリル酸クロライド15g（カゼイン誘導ポリ
ペプチドの1.0当量）を2時間かけて滴下した。
その間20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えて
反応液のpHを9に維持した。さらに30℃で1時
間攪拌したのち、温度を40℃に上げ1時間攪拌を
続けて反応を終了した。

なお得られた生成物の確認は以下のようにして
行った。

得られた生成物の30%水溶液について、ファン
・スレーク法によりアミノ酸誘導素を求めたところ、
0.019mg/gであった。原料として用いた
参考例1で得られたカゼイン誘導ポリペプチド
の30%水溶液はアミノ酸誘導素7.104mg/gで
あり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル
化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに
6 N塩酸を加え、チップをガス置換後、試験管を封
管し、110℃で24時間加水分解を行った。開封し、

減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテ
ルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分
離し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミ
ノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考
例1で得られたカゼイン誘導ポリペプチドとほ
ぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテ
ル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソー
ポールエンスルホンアミドを用いてメチルエス
テル化したところ、同様に処理しメチルエステル
化した原料のナシ脂肪酸のメチルエステルと全く
同じ組成のものであることが判明した。

反応混合物を5%炭酸水溶液5ml中に放出し、
生成したアシル化物を蒸留させ、浮遊物を水洗後、
モノエタノールアミンを加えて中和し、カゼイン
誘導ポリペプチドのカプリル酸塩化物モノエタ
ノールアミン塩の30%水溶液 600gを得た。収率
は95%であった。

なお得られた生成物の確認は以下のようにして
行った。

得られた生成物のモノエタノールアミンにより
中和する前の浮遊物（乾燥残分37.20%）につい
て、ファン・スレーク法によりアミノ酸誘導素を
求めたところ、0.041mg/gであった。なおモ
ノエタノールアミンによる中和前のものについて

アミノ酸チッ素の測定を行ったのは、中和後はモノエタノールアミンのアミノ基を測定してしまふためアミノ酸チッ素の測定試料にできないからである。原料として用いた参考例 2 で得られたカゼイン誘導ポリペプチドの 35% 水溶液はアミノ酸チッ素 2.580 mg/g であり、生成物においてはほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに 6 N 塩酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封管し、110℃ で 24 時間加水分解を行った。開封し、減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例 2 で得られたカゼイン誘導ポリペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従って N-メチル-N-ニトロソ-ポートルエンソルホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを

スレック法によりアミノ酸チッ素を求めたところ、0.032 mg/g であった。原料として用いた参考例 2 で得られたカゼイン誘導ポリペプチドの 40% 水溶液はアミノ酸チッ素 2.580 mg/g であり、生成物においてはほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに 4 N メタルソルホン酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封管し、110℃ で 12 時間加水分解を行った。開封し、減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例 2 で得られたカゼイン誘導ポリペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従って N-メチル-N-ニトロソ-ポートルエンソルホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のウンデシレン酸のメチルエス

ter 行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のカプリル酸のメチルエステルと全く同じものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例 2 で得られたカゼイン誘導ポリペプチドのアミノ基におけるカプリル酸の縮合物のモノエタノールアミン塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第 2 表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第 3 図に示す。

実施例 4

参考例 3 におけるカプリル酸クロライドに代えてウンデシレン酸クロライド 16.8 g (カゼイン誘導ポリペプチドの 0.9 当量) を用い、モノエタノールアミンに代えて水酸化カリウムを用いたのは実施例 3 と同様にしてカゼイン誘導ポリペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩の 30% 水溶液 562 g を得た。収率は 87% であった。

なお得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の 30% 水溶液について、フェン

テルと全く同じものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例 2 で得られたカゼイン誘導ポリペプチドのアミノ基におけるウンデシレン酸の縮合物のカリウム塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第 2 表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第 4 図に示す。

実施例 5

参考例 3 で得た濃度 30% のカゼイン誘導ポリペプチド水溶液 500 g に 30℃ 恒温度下攪拌しながらイソステアリン酸クロライド 30 g (カゼイン誘導ポリペプチドの 0.8 当量) を 3 時間かけて滴下した。その間、20% 水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えて反応液の pH を 9 に維持した。さらに 30℃ で 1 時間攪拌したのち、温度を 40℃ に上げ 1 時間攪拌を続けて反応を終了した。

反応混合物を 5% 塩酸水溶液 5 冊中に放出し、生成したアシル化物を遊離させ、浮遊物を水洗後 2-アミノ-2-メチル-1,3-ブタンジオールで中和し、エチルアルコールを加えて、カゼイ

ン誘導ポリペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩の25%エチルアルコール水溶液 695gを得た。エチルアルコールの濃度は50%である。収率は77%であった。

なお得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールにより中和する前の残渣物(乾燥残分 52.74%)について、ファン・スレーク法によりアミノ態チッ素を求めたところ、 0.017mg/g であった。なお2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールによる中和前のものについてアミノ態チッ素の測定を行ったのは、中和後は2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールのアミノ基を測定してしまうためアミノ態チッ素の測定試料にできないからである。原料として用いた参考例3で得られたカゼイン誘導ポリペプチドの30%水溶液はアミノ態チッ素 3.524mg/g であり、生成物においてほとんどのア

ミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに6N塩酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封栓し、110℃で24時間加水分解を行った。開封し減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、このアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例3で得られたカゼイン誘導ポリペプチドとはほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソ-पोर्टルエンシルホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のイソステアリン酸のメチルエステルと全く同じものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例3で得られたカゼイン誘導ポリペプチドのアミノ基におけるイソステアリン酸の縮合物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール

塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第5図に示す。

実施例6

実施例5におけるイソステアリン酸クロライドに代えてオレイン酸クロライド30g(カゼイン誘導ポリペプチドの0.8当量)を用い、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールに代えて水酸化ナトリウムを用い、エチルアルコールを用いなかったほかは実施例5と同様にしてカゼイン誘導ポリペプチドのオレイン酸縮合物のナトリウム塩の30%水溶液 458gを得た。収率は74%であった。

なお得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の30%水溶液について、ファン・スレーク法によりアミノ態チッ素を求めたところ、 0.029mg/g であった。原料として用いた参考例3で得られたカゼイン誘導ポリペプチドの30%水溶液はアミノ態チッ素 3.524mg/g で

あり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに4Nメタルスルホン酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封栓し、110℃で12時間加水分解を行った。開封し、減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、このアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例3で得られたカゼイン誘導ポリペプチドとはほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソ-पोर्टルエンシルホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のオレイン酸のメチルエステルとまったく同じものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例3で得られたカゼイン誘導ポリペプチドのアミノ基におけるオレイン酸の縮合物のナトリウ

ム塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第6図に示す。

実施例7

参考例3で得た濃度30%のカゼイン誘導ポリペプチド水溶液 500g に30℃恒温下で攪拌しながらナシ脂肪酸クロライド27g (カゼイン誘導ポリペプチドの1.0当量)を2時間かけて滴下した。その間、20%水酸化カリウム水溶液を適宜加えて反応液のpHを9に維持した。さらに30℃で1時間攪拌したのち、温度を40℃に上げ1時間攪拌を続けて反応を終了した。

反応混合物を5%塩酸水溶液5g中に放出し、生成したアシル化合物を遊離のかたちで浮遊させ、浮遊物を水洗後プロピレングリコールを加えて溶解してカゼイン誘導ポリペプチドのナシ脂肪酸誘導重合体の25%プロピレングリコール水溶液 665gを得た。なおプロピレングリコールの濃度は40%である。収率は95%であった。

なお得られた生成物の確認は以下のようにして

テル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のナシ脂肪酸のメチルエステルと全く同じものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例3で得られたカゼイン誘導ポリペプチドのアミノ基におけるナシ脂肪酸の重合物であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第7図に示す。

実施例8

実施例1におけるミリスチン酸クロライドに代えて田脂酸 (ロジン系でアビエチン酸を主成分とするもの) クロライド81g (カゼイン誘導ポリペプチドの1.0当量)を用いたほかは実施例1と同様にして濃度30%のカゼイン誘導ポリペプチドの田脂酸重合体のカリウム塩水溶液 734gを得た。収率は94%であった。

なお得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の30%水溶液について、ファン

を行った。

得られた生成物の25%プロピレングリコール水溶液について、ファン・スレーク法によりアミノ酸誘導重合体を求めたところ、0.010mg/gであった。原料として用いた参考例3で得られたカゼイン誘導ポリペプチドの30%水溶液はアミノ酸誘導重合体 3.524mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに6N塩酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封管し、110℃で24時間加水分解を行った。密封し減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例3で得られたカゼイン誘導ポリペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従ってN-メチル-N'-ニトロソ- α -トールエンシルボンアミドを用いてメチルエス

・スレーク法によりアミノ酸誘導重合体を求めたところ、0.027mg/gであった。原料として用いた参考例1で得られたカゼイン誘導ポリペプチドの30%水溶液はアミノ酸誘導重合体 7.104mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに6N塩酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封管し、110℃で24時間加水分解を行った。密封し減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例1で得られたカゼイン誘導ポリペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従ってN-メチル-N'-ニトロソ- α -トールエンシルボンアミドを用いてメチルエステル化したところ、同様に処理しメチルエステル化した原料の田脂酸のメチルエステルと全く同じ組成のものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例1で得られたカゼイン誘導ポリペプチドのアミノ基における脂肪酸の縮合物のカリウム塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第8図に示す。

なお、第2表に含まれるシステイン酸は、カゼインが加水分解あるいはアシル化される際にシステインが一部酸化されたことにより生成したものである。

そして、ガスクロマトグラフィーの分析条件は以下のとおりである。

カラム: DEGS (ジエチレングリコールサクシネート) + H₃PO₄ (10:1)、
内径 3mm × 長さ 2m (実施例1〜7およびその原料)
シリコン SE 30、内径 3mm × 長さ 2m
(実施例8およびその原料)

ガス: チッ素 (50ml/分)

検出: 水素炎イオン化検出法

温度については各図に表示した。図中の各ピークの数字はピーク検出時間(分)を示す。

第 2 表

アミノ酸	参考例1	参考例2	参考例3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
アラニン	4.2	4.3	4.2	4.1	4.1	4.4	4.3	4.2	4.3	4.2	4.3
グリシン	3.1	3.2	3.0	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0	2.9	2.9
バリン	7.3	7.4	7.3	7.4	7.5	7.5	7.5	7.4	7.3	7.4	7.3
ロイシン	8.2	8.2	8.1	8.2	8.1	8.0	8.1	8.0	8.0	8.1	8.0
イソロイシン	4.2	4.3	4.2	4.3	4.1	4.3	4.2	4.1	4.1	4.2	4.1
プロリン	11.5	11.6	11.7	11.7	11.7	11.8	11.7	11.8	11.6	11.8	11.6
フェニルアラニン	3.8	3.7	3.6	3.7	3.9	3.6	3.7	3.6	3.5	3.6	3.5
チロシン	3.5	3.4	3.6	3.6	3.6	3.4	3.5	3.6	3.6	3.5	3.5
セリン	6.4	6.2	6.3	6.5	6.5	6.1	6.1	6.4	6.5	6.4	6.5
トレオニン	4.5	4.3	4.6	4.4	4.4	4.4	4.3	4.5	4.4	4.5	4.4
メチオニン	2.1	2.0	2.3	2.1	2.0	2.0	1.9	2.2	2.2	2.2	2.2
アルギニン	2.9	2.9	3.0	2.8	2.9	2.8	2.8	2.9	2.9	3.0	3.0
ヒスチジン	2.5	2.6	2.6	2.3	2.5	2.6	2.6	2.7	2.7	2.7	2.6
リシン	7.3	7.3	7.1	7.4	7.3	7.5	7.5	7.2	7.3	7.2	7.2
アスパラギン酸	7.1	7.0	6.9	7.0	7.1	7.0	6.9	6.9	6.8	6.9	6.9
グルタミン酸	21.2	21.0	20.9	21.3	21.0	20.9	21.2	20.8	21.2	20.8	21.4
ハーフシステニン	0	0.4	0.5	0	0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
システイン酸	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

応用例 1

実施例 1 で得たカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物のカリウム塩（カゼイン誘導ポリペプチドのミリスチン酸縮合物のカリウム塩）を用いて第 3 表に示す組成のシャンプー（実施品 1）を調製した。

比較対照のため、該カゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物のカリウム塩を含まないシャンプー（対照品 1）を調製し、両シャンプーの使用感を 10 人のパネルにより官能評価した。その結果を第 4 表に示す。なお、各成分の配合量は重量部で示す。以下においても同様である。

第 3 表

	実施品 1	対照品 1
カゼイン誘導ポリペプチド のミリスチン酸縮合物のカ リウム塩 (30% 水溶液)	15.0	—
ソディウムラウリルスルフェ ート	20.0	24.5
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミ ド	4.5	4.5
エチレングリコールモノステ アレート	2.5	2.5
EDTA	0.1	0.1
香 料	適量	適量
防 腐 剤	適量	適量
精 製 水	57.9	68.4

第 4 表

	実施品 1 が良いと 答えた者	対照品 1 が良いと 答えた者	どちらとも いえないと 答えた者
泡 立 ち	7 人	2 人	1 人
泡のきめ細かさ	10 人	0 人	0 人
洗 浄 力	6 人	2 人	2 人
洗浄後の毛髪の 状態（艶、しな やかさ、くし通 り性）	9 人	0 人	1 人

応用例 2

実施例 5 で得たカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物の 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩（カゼイン誘導ポリペプチドのイソステアリン酸縮合物の 2-アミノ-2-メ

チル-1,3-プロパンジオール塩）を用いて第 5 表に示す組成のヘアーリンス（実施品 2）を調製した。

比較対照のため、該カゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物の 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩を含まないヘアーリンス（対照品 2）を調製し、両ヘアーリンスを 20 倍に希釈して市販のシャンプーで洗髪後の毛髪に使用し、その使用感を 10 人の女性パネルにより官能評価した。その結果を第 6 表に示す。

第 5 表

	実施品 2	対照品 2
カゼイン誘導ポリペプチド のイソステアリン酸縮合物 の 2-アミノ-2-メチル -1,3-プロパンジオール 塩 (25% エタノール水溶液)	3.0	—
ステアリトリメチルアンモニウムクロライド	3.0	3.0
ベンザルコニウムクロライド (40% 水溶液)	—	3.0
EDTA	0.1	0.1
乳 化 剤	適量	適量
防 腐 剤	適量	適量
香 料	適量	適量
精 製 水	94.0	94.0

を調製し、それらの第 1 剤と 5% 臭素酸ナトリウム水溶液よりなる第 2 剤を用い、常圧により 10 人の女性パネルにパーマネントウェーブを施術し、その使用感を官能評価した。その結果を第 8 表に示す。

第 7 表

	実施品 3	対照品 3
カゼイン誘導ポリペプチド のカプリル酸縮合物のモノ エタノールアミン塩 (30% 水溶液)	8.0	—
チオグリコール酸 アンモニウム (50%)	12.0	12.0
モノエタノールアミン	2.0	2.0
アンモニア水 (25%)	0.5	0.5
EDTA	0.05	0.05
香 料	適量	適量
精 製 水	77.45	77.45

第 6 表

	実施品 2 が良いと 答えた者	対照品 2 が良いと 答えた者	どちらとも いえないと 答えた者
毛髪の色	7 人	1 人	2 人
しなやかさ	5 人	2 人	3 人
くし通り性	6 人	2 人	2 人

応用例 3

実施例 3 で得たカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物のモノエタノールアミン塩 (カゼイン誘導ポリペプチドのカプリル酸縮合物のモノエタノールアミン塩) を用いて第 7 表に示す組成のパーマネントウェーブ用第 1 剤 (実施品 3) を調製した。

比較対照のため、該カゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物のモノエタノールアミン塩を含まないパーマネントウェーブ用第 1 剤 (対照品 3)

第 8 表

	実施品 3 が良いと 答えた者	対照品 3 が良いと 答えた者	どちらとも いえないと 答えた者
セット力	4 人	3 人	3 人
セット持続性	6 人	2 人	2 人
毛髪の色、しな やかさ	8 人	0 人	2 人

応用例 4 ~ 5

実施例で得たカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物のトリエタノールアミン塩 (カゼイン誘導ポリペプチドのヤシ脂肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩) を用いて第 9 表に示す組成のシャンプー (実施品 4) を調製した。

また実施例 4 で得たカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物のカリウム塩 (カゼイン誘導ポリペプチドのラウリルシレン縮合物のカリウム塩)

と上記実施例2で得たカゼイン誘導ポリペプチドのヤシ脂肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩を用いて第9表に示す組成のフケ防止用シャンプー（実施品5）を調製した。

第 9 表

	実施品4	実施品5
カゼイン誘導ポリペプチドのヤシ脂肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩 (30%水溶液)	8.0	5.0
カゼイン誘導ポリペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩 (30%水溶液)	—	2.5
コラーゲン誘導ポリペプチド (アルカリ加水分解による、平均分子量1,000)	2.0	—
ソディウムラウリルエーテルサルフェート	8.0	8.0

ステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩

(25%液、アルコール50%)

ジソプロピルアジベート	1.5
プロピレングリコール	1.0
レメントール	0.2
エチルアルコール	70.0
殺菌剤	適量
養毛剤	適量
香料	適量
精製水	25.3

上記のようにして調製されたヘアートニックは頭皮、毛髪に潤いを与え、毛髪をしなやかにし、かつドライヤーなどによる毛髪の損傷を防ぐ作用を有していた。

応用例7

実施例5で得たカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物の塩（カゼイン誘導ポリペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩）を用いて下記組成のヘアートニックを調製した。

ヤシ脂肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩	6.0	5.0
EDTA	0.1	0.1
香料	適量	適量
防腐剤	適量	適量
殺菌剤	—	適量
精製水	75.9	75.9

上記のようにして調製されたシャンプーにより洗髪したところ洗髪後の毛髪は柔軟性があり、かつ艶があり、くし通り性が良好で、しかもフケの発生とかゆみが防止された。

応用例6

実施例5で得たカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物の塩（カゼイン誘導ポリペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩）を用いて下記組成のヘアートニックを調製した。

ヘアートニック組成

カゼイン誘導ポリペプチドのイソ 2.0

ステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩を用いて下記組成のローションを調製した。

ローション組成

カゼイン誘導ポリペプチドのイソ	2.0
ステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩	
(25%液、アルコール50%)	
エチルアルコール	15.0
EDTA	0.1
防腐剤	適量
香料	適量
精製水	82.9

上記のように調製されたローションは縮合物の皮膚に対する親和性が高く、適当な潤いを皮膚に与える作用を有していた。

応用例8

実施例8で得たカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物のトリエタノールアミン塩（カゼイン誘導ポリペプチドの脂肪酸縮合物のカリウム塩）を用いて下記組成のヘアートニックを調製した。

を用いて下記組成のクレンジングローションを調製した。

クレンジングローション組成

カゼイン誘導ポリペプチドの油脂	25.0
脂肪酸物のカリウム塩 (30%水溶液)	
コラーゲン誘導ポリペプチド	5.0
(アルカリ加水分解による、平均分子量500、30%水溶液)	
エチルアルコール	5.0
EDTA	0.1
防腐剤	適量
香料	適量
精製水	64.9

上記のようにして調製されたクレンジングローションは皮膚を保護しながらクレンジングを効果的にを行い、皮膚の油脂分をうばわず、乾性の皮膚に対しては油脂分の補給を行う作用を有していた。

応用例9

実施例7で得たカゼイン誘導ポリペプチドの

アシル化物(カゼイン誘導ポリペプチドのヤシ脂肪酸縮合物)を用いて下記組成のエアゾールタイプのシェービングクリームを調製した。

シェービングクリーム組成(原液組成)

カゼイン誘導ポリペプチドのヤシ脂肪酸縮合物(25%液、溶剤:ブ	20.0
ロビレングリコール(40%水溶液)	
セチルアルコール	0.5
イソプロピルイソステアレート	1.0
パラオキシ安息香酸メチル(防腐剤)	0.1
コラーゲン誘導ポリペプチドとヤシ脂肪酸との縮合物のカリウム塩 (35%水溶液)	10.0
コラーゲン誘導ポリペプチド	5.0
(アルカリ加水分解による、平均分子量500、30%水溶液)	
グリセリン	5.0
香料	適量
精製水	58.4

洗顔組成

原液	94.0
フロン12	4.2
フロン114	1.8

上記のように調製されたシェービングクリームはひげ剃りにより失われた皮膚の油脂分を補い、ひげ剃り後の肌をととのえる作用を有していた。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の一般式(1)で示されるカゼイン誘導ポリペプチドのアシル化物またはその塩は、天然の蛋白質から誘導されたものであって、皮膚や毛髪と同じペプチド成分を含むため、皮膚や毛髪に対して穏やかに作用し、皮膚や毛髪に損傷を与えることなく優れた洗浄効果を発揮することができ、かつペプチド成分に基づく皮膚や毛髪の保護作用と損傷した毛髪を再生する作用を有しており、例えば各種調製化粧品への添加剤として、あるいはクリームなど皮膚用化粧品の主剤としてきわめて有用なものである。

4. 図面の簡単な説明

第1～8図は本発明物質の高級脂肪酸部分のメチルエステル化物と原料として用いた高級脂肪酸のメチルエステル化物のガスクロマトグラフィー結果を示すものである。温度と昇温速度は各図に示すとおりであり、図中の各ピークの数字は検出時間(分)を示す。

特許出願人 株式会社 成和化学

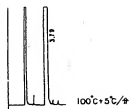
代理人 弁護士 三輪 雄雄

三輪 雄雄

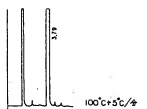
三輪 雄雄

三輪 雄雄

例1図

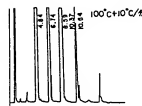


実施例1

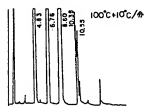


実施例1の原料

例2図

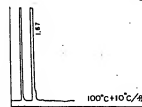


実施例2

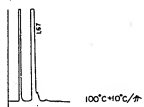


実施例2の原料

例3図

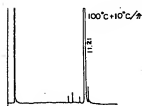


実施例3

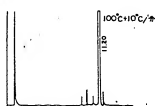


実施例3の原料

例6図

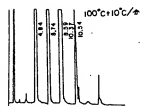


実施例6

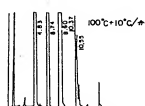


実施例6の原料

例7図

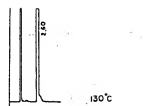


実施例7

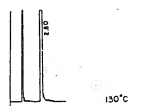


実施例7の原料

例4図

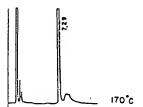


実施例4



実施例4の原料

例5図

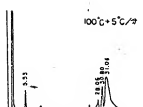


実施例5

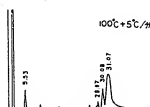


実施例5の原料

例8図



実施例8



実施例8の原料